

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010502126

WPI Acc No: 1995-403448/199551

XRAM Acc No: C95-173276

XRXPX Acc No: N95-292126

Release compsn. for electrophotographic toner - consists of polypropylene®, at least one polyolefin and polyethylene®, and provides high hot offset temp. and good toner flowability

Patent Assignee: SANYO CHEM IND LTD (SANN)

Inventor: BABA S; HASEGAWA K; TAGUCHI T; TAKAI Y

Number of Countries: 006 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
US 5466555	A	19951114	US 94272822	A	19940711	199551	B
JP 7281478	A	19951027	JP 94100646	A	19940413	199601	
EP 691580	A1	19960110	EP 94304892	A	19940704	199607	N
JP 2909698	B2	19990623	JP 94100646	A	19940413	199930	N

Priority Applications (No Type Date): US 94272822 A 19940711; EP 94304892 A 19940704

Cited Patents: 05Jnl.Ref; EP 421416; JP 3063659; JP 4337737; JP60254149 ; JP62166358; US 5116713

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

US 5466555 A 8 G03G-009/087

JP 7281478 A 7 G03G-009/08

EP 691580 A1 E 13 G03G-009/087

Designated States (Regional): DE FR GB NL

JP 2909698 B2 7 G03G-009/08 Previous Publ. patent JP 7281478

Abstract (Basic): US 5466555 A

A releasing compsn. for electrophotographic toners comprises ,60-99.5 wt.% low mol. wt. polypropylene (A) having a melt viscosity of 15-2,000 cps at 160 deg.C, and 0.5-40 wt.% one or more modified polyolefins (B) selected from the gp. consisting of: (B1) a low mol. wt. polypropylene (a1) having a melt viscosity at 160 deg.C higher than that of polypropylene (A), modified with an ethylenically unsatd. carboxylic acid or anhydride thereof (b1); and (B2) a low mol. wt. polyethylene (a2) having a melt viscosity of 10-8,000 cps at 140 deg.C, modified with an ethylenically unsatd. carboxylic acid or anhydride thereof (b2).

Also claimed are: (i) a resin compsn. for electrophotographic toner, comprising the above releasing compsn. and a thermoplastic binder resin; and (ii) a toner comprising the above releasing agent compsn. a colourant and a toner binder resin.

USE - This compsn. is useful for incorporation in toners used in heat-fixed copiers etc.

ADVANTAGE - This compsn. provides a high hot offset temp. in combination with good toner flowability.

Dwg.0/0

Title Terms: RELEASE; COMPOSITION; ELECTROPHOTOGRAPHIC; TONER; CONSIST; POLYPROPYLENE; ONE; POLYOLEFIN; POLYETHYLENE; HIGH; HOT; OFFSET; TEMPERATURE; TONER; FLOW

Derwent Class: A18; A28; A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/08; G03G-009/087

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-G03E1; A10-E01; A12-L05C2; G06-G05; A10-E23

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Polymer Indexing (PS):

```

<01>
*001* 017; G0102-R G0022 D01 D12 D10 D18 D51 D53; H0000; H0011-R; H0317;
P1741
*002* 017; P0088-R; H0317
*003* 017; G0033-R G0022 D01 D02 D51 D53; H0000; H0011-R; H0317; P1150
*004* 017; H0317; P1592-R F77 D01
*005* 017; H0317; P0464-R D01 D22 D42 F47
*006* 017; H0022 H0011; G1343-R G1310 D01 D60 F37 F35 E00 G1376-R F38 E30
; G1058 G1025 G0997 D01 D11 D10 D50 F28 F26 F34; H0317; P0839-R F41
D01 D63
*007* 017; H0022 H0011; G0102-R G0022 D01 D12 D10 D18 D51 D53; G0260-R
G0022 D01 D12 D10 D51 D53; H0317; P1741 ; P0088
*008* 017; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606
*009* 017; Q9999 Q6791
<02>
*001* 017; R00964 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D83;
H0000; L9999 L2391; L9999 L2095-R; M9999 M2095-R; S9999 S1514 S1456
; P1150 ; P1343
*002* 017; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606
*003* 017; N9999 N6177-R; B9999 B5094 B4977 B4740; B9999 B4955 B4944
B4922 B4740; B9999 B3601 B3554; B9999 B3612 B3554; B9999 B5209
B5185 B4740; N9999 N6439; B9999 B5323 B5298 B5276; N9999 N6155
<03>
*001* 017; G0033-R G0022 D01 D02 D51 D53; H0000; H0011-R; M9999 M2062;
M9999 M2299; M9999 M2368; M9999 M2017; P1150
*002* 017; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82;
H0000; M9999 M2062; M9999 M2299; M9999 M2368; M9999 M2017; P1150 ;
P1161
*003* 017; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606
*004* 017; B9999 B3612 B3554; B9999 B5094 B4977 B4740; B9999 B4751 B4740;
B9999 B5209 B5185 B4740; N9999 N6439; B9999 B5323 B5298 B5276;
N9999 N6155
<04>
*001* 017; R00964 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D83;
H0000; L9999 L2391; L9999 L2299; L9999 L2368; S9999 S1514 S1456;
M9999 M2062; M9999 M2299; M9999 M2368; M9999 M2017; P1150 ; P1343
*002* 017; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606
*003* 017; B9999 B3612 B3554; B9999 B5094 B4977 B4740; B9999 B4751 B4740;
B9999 B5209 B5185 B4740; N9999 N6439; B9999 B5323 B5298 B5276;
N9999 N6155
*004* 017; R00446 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D60
F36 F35; R00460 G0306 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D60
D84 F36 F35; R00901 G0760 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D59 D60 D84 F37
F35 E00 E01; R00843 G0760 G0022 D01 D23 D22 D31 D42 D51 D53 D59 D65
D84 F39 E00 E01; H0226
<05>
*001* 017; H0022 H0011; R00964 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53
D58 D83; G0033-R G0022 D01 D02 D51 D53 G0055-R G0044 G0033 D12 D10
D84; P1150
*002* 017; H0022 H0011; R00964 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53
D58 D83; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82;
P1150 ; P1285
*003* 017; H0022 H0011; R00964 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53
D58 D83; R00936 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D88;
P1150
*004* 017; R00964 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D83;
G0033-R G0022 D01 D02 D51 D53 G0055-R G0044 G0033 D12 D10 D84;
R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82; R00936
G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D88; H0033 H0011;
P1150
*005* 017; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606

```

006 017; B9999 B5094 B4977 B4740; B9999 B3612 B3554; B9999 B5323 B5298
B5276
<06>
001 017; G0351-R G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58
D63 D87 F41; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53
D58 D88; H0022 H0011; H0317; L9999 L2528 L2506; S9999 S1514 S1456;
P1741 ; P0088
002 017; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606
003 017; B9999 B5094 B4977 B4740; B9999 B5618 B5572; B9999 B5209 B5185
B4740; N9999 N6439; N9999 N6155

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-281478

(43)公開日 平成7年(1995)10月27日

(51)Int.Cl.⁶

G 0 3 G 9/08
9/087

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/ 08 3 6 5
3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 FD (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平6-100646	(71)出願人 000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22)出願日	平成6年(1994)4月13日	(72)発明者 長谷川 兼一 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社 (72)発明者 馬場 肇吉 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社 (72)発明者 高井 好嗣 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社

(54)【発明の名称】 電子写真トナー用離型剤

(57)【要約】

【目的】 定着下限温度が低く、ホットオフセット温度
が高く、かつ優れたトナーの流動性を与える電子写真ト
ナー用離型剤を供給する。

【構成】 低分子量ポリプロピレン系樹脂と、140℃
における溶融粘度が500センチボイズの低分子量ポリ
エチレン系樹脂を無水マレイン酸で変性した変性ポリエ
チレン系樹脂からなることを特徴とする電子写真トナー
用離型剤。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 低分子量ポリプロピレン系樹脂(A)と、140℃における溶融粘度が10～8,000センチボイズである低分子量ポリエチレン系樹脂(b1)を不飽和カルボン酸および/またはその無水物(b2)で変性した変性ポリエチレン系樹脂(B)からなることを特徴とする電子写真トナー用離型剤。

【請求項2】 ポリエチレン系樹脂(b1)が高分子量ポリエチレン系樹脂の熱減成物である請求項1記載の電子写真トナー用離型剤。

【請求項3】 変性ポリエチレン系樹脂(B)の酸価が0.5～100である請求項1または2記載の電子写真トナー用離型剤。

【請求項4】 変性ポリエチレン系樹脂(B)の数平均分子量が1,000～10,000である請求項1～3のいずれか記載の電子写真トナー用離型剤。

【請求項5】 (A)と(B)の重量比が60/40～99.5/0.5である請求項1～4のいずれか記載の電子写真トナー用離型剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真トナー用離型剤に関する。さらに詳しくは低温定着性、ホットオフセット性およびトナー流動性に優れた、加熱定着型の複写機もしくはプリンターに適した電子写真トナー用離型剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真プロセスでは、紙などの上に転写されたトナーを定着するために、接触加熱型定着機

[ヒートロールを用いる方法、加熱体と紙などの間にフィルムまたはベルトを介する方法(例えば特開平4-70688号公報および特開平4-12558号公報)]を用いることが広く採用されている。この方法では、定着下限温度は低いことが望ましく(低温定着性)、また、ヒートロール表面、フィルムまたはベルトへのホットオフセットが発生する温度は高いことが望ましい(ホットオフセット性)。さらに、複写機またはプリンターの内部では、定着機などから熱が発生するため、トナーが熱によって凝集し流動性が悪化してはならない(トナー流動性)。

【0003】 この三つの要求性能を満足させるために、低分子量から高分子量にわたる広範囲の分子量分布を有し、ガラス転移点が50～80℃であるトナーバインダーを使用すること(例えば特公昭60-20411号、特開昭61-215558号公報)や、ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルを用いたポリエステル樹脂(特開平5-27478号公報)が提唱されている。

【0004】しかし、前記バインダーでは、実用上、前記要求性能を満足させることができないため、トナー化

2

する際には、低分子量ポリエチレンまたは低分子量ポリプロピレンなどが離型剤として配合されている。

【0005】低分子量ポリエチレンおよび低分子量ポリプロピレンは、それぞれ単独でトナー中に含有させた場合、いずれもトナーの定着ローラーに対する離型性の向上に極めて効果を発揮する。しかしながら、低分子量ポリエチレンは軟化点が低いため、定着下限温度は低くなるが、硬度が小さいことからトナー流動性を悪化させる欠点がある。他方、低分子量ポリプロピレンは低分子量ポリエチレンに比べ硬度が大きく、トナー流動性の悪化を抑える効果は高いが、軟化点が高いため定着下限温度が高くなる欠点がある。

【0006】また、低分子量ポリエチレンおよび低分子量ポリプロピレンは、スチレン系バインダー樹脂あるいはポリエステル系バインダー樹脂との相溶性が悪いため、得られるトナーは凝集化を生じがちである。この欠点を改良するために、これらのポリオレフィン樹脂にカルボン酸または酸無水物で変性するなどの検討がなされているが、未変性物と比べ溶融粘度が高くなり、ホットオフセット温度が低下するという問題が生じる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 以上の点から、バインダー樹脂との相溶性が優れ、低分子量ポリエチレンの長所である定着下限温度を低下させる効果(低温定着性)と、低分子量ポリプロピレンの長所であるトナー流動性的低下を抑える効果(トナー流動性)を合わせ持ち、かつホットオフセット温度が高い(ホットオフセット性)離型剤の開発が望まれている。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、バインダー樹脂との相溶性が優れ、定着下限温度が低く、ホットオフセット温度が高く、かつ優れたトナーの流動性を与える電子写真トナー用離型剤について鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、低分子量ポリプロピレン系樹脂(A)と、140℃における溶融粘度が10～8,000センチボイズである低分子量ポリエチレン系樹脂(b1)を不飽和カルボン酸および/またはその無水物(b2)で変性した変性ポリエチレン系樹脂(B)からなることを特徴とする電子写真トナー用離型剤である。

【0009】本発明における低分子量ポリプロピレン系樹脂(A)としては、プロピレン単位の含有量が通常75重量%以上、好ましくは80重量%以上であり、160℃における溶融粘度が通常10～3,000cps、好ましくは15～2,000cpsであるポリプロピレン系樹脂が使用できる。プロピレン単位の含有量が75%未満の場合は、電子写真用トナーに用いた場合、ホットオフセット温度が低下する傾向がある。

【0010】160℃における溶融粘度が10cps未満では電子写真用トナーに用いた場合、トナーの流動性

が低下する。また、3,000 c p s を越える場合は、ホットオフセット温度が低下する傾向がある。溶融粘度は、J I S - K 7 1 1 7 に準じ、ブルックフィールド型回転粘度計を用いて測定することができる。

【0011】本発明において、低分子量ポリエチレン系樹脂（b 1）は、低密度、中密度、高密度タイプのいずれにも限定されることなく使用でき、140℃における溶融粘度が10～8,000 c p s を有することが必要である。同温度で15～5,000 c p s のものを用いることが好ましい。

【0012】低分子量ポリエチレン系樹脂（b 1）としては、エチレンの低分子量（共）重合体；高分子量ポリエチレン系樹脂の熱減成物；この熱減成物の部分酸化物；この熱減成物を更にスチレン系モノマー（スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン等）、（メタ）アクリル酸アルキルエステル〔（メタ）アクリル酸メチルエステル、（メタ）アクリル酸エチルエステル、（メタ）アクリル酸ブチルエステル等〕、マレイン酸アルキルエステル（マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸ジメチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、マレイン酸ジブチルエステル等）、ビニルシアニド〔（メタ）アクリロニトリル等〕、特開平3-174163記載の有機シラン化合物または特開平3-213873記載の有機弗素化合物等のカルボキシル基を有しないモノマーでグラフトした物；並びに、この変性物の部分酸化物が挙げられる。

【0013】前記の高分子量ポリエチレン系樹脂としては、例えば、エチレンの単独重合体；エチレンと他のオレフィン（プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンなど）との共重合体；並びに、これらの重合体を前述の、スチレン系モノマー、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、マレイン酸アルキルエステル、ビニルシアニド、有機シラン化合物あるいは有機弗素化合物などのカルボキシル基を有しないモノマーでグラフトした物が挙げられる。この高分子量ポリエチレン系樹脂のメルトフローレート（M F R）は通常0.1～30.0、好ましくは1～25.0である。メルトフローレートは、J I S - K 6 7 6 0 （温度190℃、荷重2.16 k g f）に準じて測定することができる。

【0014】前記熱減成物は、熱分解によって分子量が減じられたものをいい、例えば前記の高分子量ポリエチレン系樹脂を、熱の加わり方が均一である管状反応管を用い、250～450℃で0.5～1.0時間通過させることにより得られる。熱減成物の溶融粘度は、熱減成温度と熱減成時間で調整することができる。250℃未満では熱減成に長時間を要し、450℃を越えると熱減成時間が短時間となりすぎるため、溶融粘度の調整が難しくな

る。

【0015】前記熱減成物は、炭素原子1,000個当たり通常1～10個、好ましくは2～7個の末端二重結合を有するものが使用できる。1個未満では、不飽和カルボン酸および／またはその無水物が所望量付加せず、電子写真トナーに用いた場合、トナーの流動性向上に充分な効果が得られない。10個を越える場合は、トナーのホットオフセット温度が低下する傾向にある。該二重結合の数は、核磁気共鳴スペクトル法（NMR法）で測定することができる。

【0016】前記熱減成物の数平均分子量は、通常800～20,000、好ましくは1,000～10,000である。800未満では、トナーの流動性向上に充分な効果が得られない。20,000を越える場合は、ホットオフセット温度が低下する傾向にある。数平均分子量は、G P C（ゲルパーキエーションクロマトグラフィー）法で測定することができる。

【0017】前記熱減成物の軟化点は、通常70～200℃、好ましくは90～180℃である。70℃未満では、トナーの流動性向上に充分な効果が得られない。180℃を越える場合は、トナーの低温定着性向上に充分な効果が得られない。軟化点は、J I S - K 2 2 0 7（環球式）に準じ測定することができる。

【0018】前記熱減成物の140℃における溶融粘度は、通常10～8,000 c p s 、好ましくは15～5,000 c p s である。10 c p s 未満では、トナーの流動性向上に充分な効果が得られない。5,000 c p s を越える場合は、トナーのホットオフセット温度が低下する傾向にある。

【0019】本発明において、変性ポリエチレン系樹脂（B）を構成する不飽和カルボン酸としては、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、およびそれらの混合物などがあげられる。好ましいものはマレイン酸である。不飽和カルボン酸無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水アリルコハク酸、無水ナジック酸、およびそれらの混合物などがあげられる。好ましいものは無水マレイン酸である。また、前記不飽和カルボン酸とその無水物を併用することもできる。変性ポリエチレン系樹脂（B）を構成する（b 2）の付加量は、ポリエチレン系樹脂（b 1）に対して通常0.1～5.0重量%、好ましくは0.2～4.0重量%、更に好ましくは0.5～3.0重量%である。（b 2）の付加量が0.1重量%未満では電子写真用トナーに用いた場合、トナーの流動性向上に充分な効果が得られない。また、5.0重量%を越える場合は、変性ポリエチレン系樹脂（B）の吸湿性が大きくなり、その結果画像濃度の安定性を低下させる傾向がある。

【0020】本発明における変性ポリエチレン系樹脂（B）は、通常0.5～10.0、好ましくは1～5.0の酸価を有するものが使用できる。酸価が0.5未満の場

合は、トナーフローティングが十分に改善されない。また、100を超える場合はホットオフセット温度が低下する傾向がある。

【0021】本発明における変性ポリエチレン系樹脂(B)の数平均分子量は、通常1,000~10,000、好ましくは2,000~8,000である。該分子量が1,000未満の場合はトナーフローティングが不十分である。また、10,000を超える場合はホットオフセット温度が低下する傾向がある。

【0022】本発明において、変性ポリエチレン系樹脂(B)は、たとえばポリエチレン系樹脂(b1)に、不飽和カルボン酸および/またはその無水物(b2)を、過酸化物触媒存在下もしくは無触媒下で、低分子量ポリエチレン系樹脂(b1)の融点以上300°C以下で、好ましくは融点以上250°C以下で、1~20時間付加反応またはグラフトすることにより得ることができる。また、不飽和カルボン酸および/またはその無水物(b2)とともに、必要によりその他のラジカル重合性を有するモノマー【前述のスチレン系モノマー、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、マレイン酸アルキルエステル、ビニルシアニド、有機シラン化合物、有機弗素化合物など】を用いることができる。他のラジカル重合性を有するモノマーは不飽和カルボン酸および/またはその無水物(b2)とともに、前記低分子量ポリエチレン系樹脂に付加またはグラフトすると、熱可塑性樹脂系バインダーへの分散性が向上して好ましい。

【0023】前記付加またはグラフト反応に用いられる過酸化物触媒としては、ベンゾイルバーオキサイド、ラウロイルバーオキサイド、ジ-*t*-ブチルバーオキサイド、*t*-ブチルクミルバーオキサイド、ジクミルバーオキサイド、*t*-ブチルバーオキシベンゾエート、および1,1-ビス(*t*-ブチルバーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサンがあげられる。

【0024】本発明において(A)と(B)の重量比は、通常60/40~99.5/0.5、好ましくは70/30~99/1である。(B)を0.5重量%未満で用いた場合は、トナーの流動性が改善されない。また、40重量%を越える割合で用いた場合は、ホットオフセット温度が低下する傾向がある。

【0025】本発明の離型剤は、公知の熱可塑性樹脂系バインダー、公知の着色剤および添加剤等とともに用いて、電子写真用トナーを製造することができる。

【0026】熱可塑性樹脂系バインダーとしては、通常電子写真用トナーに用いられるバインダーなら何れも用いることができ、特に限定されない。例えば、スチレン系樹脂【スチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-*p*-タジエン系樹脂】、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン系樹脂、およびそれらの複合物等が挙げられる。これらのうち、本発明の離型剤に対して適度の相溶性を有する点で、スチレン-(メ

タ)アクリル酸エステル共重合体およびポリエステル樹脂が好ましい。

【0027】スチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体としては、例えば、スチレン系モノマー【スチレン、アルキルスチレン(α-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン等)等】と、(メタ)アクリル酸エステル系モノマー【アルキル基の炭素数が1~18のアルキル(メタ)アクリレート【メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等】、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレート【ヒドロキシルエチル(メタ)アクリレート等】、アミノ基含有(メタ)アクリレート【ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、モルホリノエチル(メタ)アクリレート等】、等】との共重合体をあげることができる。

【0028】前記共重合体の構成成分として、さらに他のモノマー【ビニルエステル(酢酸ビニル等)、ビニルエーテル(ビニルエチルエーテル等)、脂肪族炭化水素系ビニルモノマー(ブタジエンおよびα-オレフィン等)、ビニルシアニド【(メタ)アクリロニトリル等】、N-ビニル化合物(N-ビニルビロリドン等)、不飽和カルボン酸もしくはその無水物【(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、および無水イタコン酸等】、2個以上の重合性二重結合を有する多官能モノマー【ジビニルベンゼン、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、およびビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリル酸エステル等】等】を三元共重合成分として用いてもよい。共重合体中の他のモノマー量は、全モノマーの重量に基づいて、通常0~30重量%、好ましくは0~20重量%である。

【0029】ポリエステル系樹脂としては、多価アルコールと多価カルボン酸との縮合物があげられる。多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ネオベンチルグリコール、ジエチレングリコール;水添ビスフェノールA等のジオール;トリメチロールプロパン等のトリオール;ビスフェノール(ビスフェノールA、ビスフェノールF等)のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等)付加物等をあげることができる。多価カルボン酸としては、脂肪族ジカルボン酸(マロン酸、コハク酸、アジピン酸等)、芳香族ジカルボン酸およびそれらの無水物(フタル酸、無水フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等)、3価以上のポリカルボン酸(トリメリット酸等)等をあげることができる。

【0030】本発明の離型剤は、熱可塑性樹脂系バインダーに対して、通常0.5~10重量%、好ましくは1

~5重量%の割合で使用される。

【0031】着色剤としてはカーボン、鉄黒、ベンジジンイエロー、キナクドリン、ローダミンB、フタロシアニン等が挙げられる。添加剤としては、荷電調整剤(ニグロシン、四級アンモニウム塩等)、磁性粉(鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性金属の粉末もしくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライト等)等が挙げられる。着色剤は本発明の離型剤と熱可塑性樹脂系バインダーの合計100重量部に対し通常1~30重量部を用いる。

【0032】前記電子写真用トナーに必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライト等のキャリアー粒子を配合して、電気的潜像の現像剤として用いられる。また粉体の流動性改良のため疏水性コロイダルシリカ微粉末を含有させることもできる。

【0033】前記電子写真用トナーは1) 热可塑性樹脂系バインダー、離型剤、着色剤、および添加剤を乾式ブレンドした後、溶融混練し、その後粗粉碎し、最終的にジェット粉碎機を用いて微粉化し、さらに分級し粒径が通常2~20μの微粉として得るか、2) 热可塑性樹脂系バインダーを構成する重合性成分を、離型剤、着色剤および添加剤の存在下、懸濁重合し粒径が通常2~20μの微粉を得るように分級することによっても得られる。

【0034】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。実施例中、部はいずれも重量部を表す。

【0035】以下の実施例中の分子量測定は、GPC法により以下の条件で行なった。

(A-1)、(A-2)、(b1-1)、(B-1)および(B-2)の場合

装置 : Waters 製 150CV

カラム : Shodex KF-80M 2本

Shodex AT-800P 1本

測定温度 : 135°C

試料溶液 : 0.3wt%のo-ジクロロベンゼン溶液

溶液注入量 : 100μl

検出装置 : 屈折率検出器

(C-1) の場合

装置 : 東洋曹達製 HLC802A

カラム : TSKgel GMH6 2本

測定温度 : 40°C

試料溶液 : 0.5wt%のTHF溶液

溶液注入量 : 200μl

検出装置 : 屈折率検出器

【0036】評価方法

(1) 低温定着性

市販の熱定着方式の複写機を用い、画像濃度1.2の黒ベタ部を学振式堅牢度試験機(摩擦部=紙)により5回の往復回数で摩擦し、摩擦後のベタ部の画像濃度が70~50

%以上残存していたコピーを得たときのヒートロール温度を求めるこことによって、低温定着性を評価した。

E : 130°C未満

G : 130°C以上150°C未満

P : 150°C以上

(2) ホットオフセット性

市販の熱定着方式の複写機を用い、ホットオフセットが発生するヒートロールの温度を求めるこことによって評価した。

10 E : 240°C以上

G : 220°C以上240°C未満

P : 220°C未満

(3) 流動性

ホソカワミクロン社製パウダーテスターを用いて流動性指数を測定し評価した。

E : 流動性指数80以上

G : 流動性指数70以上80未満

P : 流動性指数70未満

(4) フィルミング性

20 現像剂をターブラーシェーカーミキサーで3時間100rpmで攪拌した後、キャリアー表面に付着しているトナー量を顕微鏡で観察した。

【0037】合成例1

高分子量ポリプロピレン(宇部興産製J130G、MFR = 3.0)を、スタティックミキサーを組み込んだ管に連続的に通しながら355~360°Cで80分間熱減成を行い、160°Cでの溶融粘度70cps、アイソタクティック含量96%、数平均分子量3,000の低分子量ポリプロピレン樹脂(A-1)を得た。

【0038】合成例2

高分子量エチレン-プロピレン共重合体(宇部興産製J609H、MFR = 9、エチレン含量約7mol%)を、スタティックミキサーを組み込んだ管に連続的に通しながら355~360°Cで80分間熱減成を行い、160°Cでの溶融粘度が90cps、アイソタクティック含量90%、数平均分子量3,200の低分子量ポリプロピレン系樹脂(A-2)を得た。

【0039】合成例3

高分子量ポリエチレン(宇部興産製J5019、MFR = 5.0)を、スタティックミキサーを組み込んだ管に連続的に通しながら300~305°Cで50分間熱減成を行い、140°Cでの溶融粘度が290cps、数平均分子量3,000の低分子量ポリエチレン樹脂(b1-1)を得た。得られた低分子量ポリエチレン樹脂(b1-1)400gと無水マレイン酸12gを窒素導入管、温度計、冷却管および攪拌棒を備えた1Lの4ツロコルベンに仕込み、コルベン内に窒素を通しながらマントルヒーターで加熱。昇温、攪拌しながら200~230°Cで10時間反応させた。反応後、温度を230°Cに保持した状態で系内を減圧にし、5mmHg減圧下で2時間

9

脱気処理し、未反応の無水マレイン酸などの揮発分を除去した。このようにして、140℃での溶融粘度500 cps、酸価15、数平均分子量3、200の無水マレイン酸で変性された、変性ポリエチレン樹脂(B-1)を得た。

【0040】合成例4

合成例3で得た低分子量ポリエチレン樹脂(b1-1)300g、無水マレイン酸20gとキシレン400gを1Lのオートクレーブに仕込み、系内を空素置換後、昇温、攪拌しながら180℃に保持。ジーキューピーチルパーオキサイド2gを溶解させたキシレン溶液20gを15分間連続的に滴下。冷却後、主成分を温度計、攪拌棒を備えた1L4ツロコルベンに仕込み、180℃、5mmHg以下の減圧下で2時間脱気処理し、キシレン、未反応の無水マレイン酸などの揮発分を除去した。このようにして、140℃での溶融粘度3、800cps、酸価28、数平均分子量3、100の無水マレイン酸で変性された変性ポリエチレン樹脂(B-2)を得た。

【0041】合成例5

ステレン60部、ブチルアクリレート340部を用い、溶剤、重合開始剤を用いず、130～180℃で熱重合を行った。引続き180℃、5mmHg以下の減圧下で残存モノマーなどの揮発分を除去し、Tg53℃、数平均分子量11,000のステレンーアクリル酸エステル共重合体[熱可塑性樹脂系バインダー(C-1)]を得た。

【0042】合成例6

イソフタル酸302gとビスフェノールAのエチレンオキサイド2モル付加物480gを、ジブチル錫オキサイド1.6gの存在下で、220℃で加熱してエステル化反応を行い、Tg63℃、酸価が45、水酸基価1.5のポリエステル樹脂[熱可塑性樹脂系バインダー(C-2)]を得た。

《トナー作製方法》

離型剤(R-1)	4部
熱可塑性樹脂系バインダー(C-1)	87部
カーボンブラック	8部
(三菱化成工業製(株) 製MA-100)	
荷電調整剤	1部

上記配合物を粉体ブレンドしたのちラボプラスミルで140℃、30rpmで10間混練し、混練物をジェットミルPJM100(日本ニューマチック社製)で微粉砕した。粉体気流分級機MSD(日本ニューマチック社製)で微粉砕物から2μ以下の微粉をカットした。得られた粉体1000部にエアロジルR972(日本エアロジル)3部を均一混合してトナーを得た。

《現像剤作製方法》上記トナー25部に、電子写真用キャリアー鉄粉(日本鉄粉社製F-100)1000部を混合して電子写真用現像剤(G-1)を得た。

*【0043】実施例1

低分子量ポリプロピレン系樹脂(A-1)440gと変性ポリエチレン系樹脂(B-1)60gを、温度計および攪拌棒を備えた1Lコルベンに仕込み、昇温、攪拌しながら180℃で1時間混合した。取り出し後冷却し、離型剤(R-1)を得た。

【0044】実施例2

低分子量ポリプロピレン系樹脂(A-1)440gと変性ポリエチレン系樹脂(B-2)60gを、実施例1と同様の操作で均一混合し、離型剤(R-2)を得た。

【0045】実施例3

低分子量ポリプロピレン系樹脂(A-1)375gと変性ポリエチレン系樹脂(B-1)125gを、実施例1と同様の操作で均一混合し、離型剤(R-3)を得た。

【0046】実施例4

低分子量ポリプロピレン系樹脂(A-2)440gと変性ポリエチレン系樹脂(B-1)60gを、実施例1と同様の操作で均一混合し、離型剤(R-4)を得た。

【0047】比較例1

低分子量ポリプロピレン系樹脂(A-1)単独を、比較の離型剤(R-5)とした。

【0048】比較例2

変性ポリエチレン系樹脂(B-1)単独を、比較の離型剤(R-6)とした。

【0049】比較例3

低分子量ポリプロピレン系樹脂(A-1)140gと変性ポリエチレン系樹脂(B-2)360gを、実施例1と同様の操作で均一混合し、比較の離型剤(R-7)とした。

【0050】使用例1

離型剤(R-1)および熱可塑性樹脂系バインダー(C-1)を用いて以下の方法により電子写真用トナーおよび電子写真現像剤を作成した。

*

30

50

50

【0051】使用例2～4

離型剤(R-1)をそれぞれ離型剤(R-2)～(R-4)にかえる以外は使用例1と同様の方法により電子写真用現像剤(G-2)～(G-4)を得た。

【0052】使用例5

熱可塑性樹脂系バインダー(C-1)450gと離型剤(R-1)50gを、190℃で2時間混合し、得られた樹脂組成物(Z-1)40部、熱可塑性樹脂系バインダー(C-1)51部、使用例1のカーボンブラック8部、使用例1の荷電制御剤1部を、使用例1と同様の方

11

法により電子写真用現像剤（G-5）を得た。

【0053】使用例6

熱可塑性樹脂系バインダー（C-1）を熱可塑性樹脂系バインダー（C-2）にかえる以外は使用例1と同様の方法により、電子写真用現像剤（G-6）を得た。

【0054】比較使用例1～3

離型剤（R-1）を比較の離型剤（R-5）～（R-7）にかえる以外は、使用例1と同様の方法により、比*

12

*較電子写真用現像剤（G-7）～（G-9）を得た。

【0055】試験例1～6の現像剤（G-1）～（G-6）、および比較試験例1～3の現像剤（G-7）～（G-9）について評価を行い、評価結果を表1に示す。

【0056】

【表1】

	現像剤	低温定着性	ホット オフセット性	流動性	フィルミング
試験例					
1 (G-1) E E E 殆どなし					
2 (G-2) E E E 殆どなし					
3 (G-3) E E E 殆どなし					
4 (G-4) E E E 殆どなし					
5 (G-5) E E E 殆どなし					
6 (G-6) E E E 殆どなし					
比較試験例					
1 (G-7) P E P 多い					
2 (G-8) E P E 殆どなし					
3 (G-9) E P E 殆どなし					

【0057】

【発明の効果】本発明の電子写真トナー用離型剤は、トナーの流動性を損なうことなく、優れた低温定着性、

ホットオフセット性を与え、かつフィルミング性にも優れる。

